

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-118826

(43)Date of publication of application : 09.05.1995

(51)Int.Cl.

C23C 8/36

(21)Application number : 05-285952

(71)Applicant : LINES:KK

SUMITOMO METAL MINING CO LTD

NIPPON DENSHI KOGYO KK

NIPPON KOOTEINGU CENTER KK

(22)Date of filing : 20.10.1993

(72)Inventor : ISHII YOSHIRO

YAGINUMA YOSHIKAZU

(54) IONITRIDING METHOD OF METALLIC MEMBER

(57)Abstract:

PURPOSE: To execute the ionitriding the surface of a metal in a short time with mild ionic impulse without sputtering the surface of the metal and changing the surface roughness by specifying the glow discharge condition of the ionitriding.

CONSTITUTION: In the ionitriding of a metallic member by keeping the temp. of the metallic member at 300-600° C and glow-discharging to the surface of the metallic member at 0.001-2.0mA/cm² current density with gaseous ammonia and gaseous hydrogen, the ionitriding is executed in a plasma state that the ratio of luminous intensity of NH radical/nitrogen molecule ion (N₂⁺) measured by emission spectrochemical analysis in the vicinity of the surface of the metallic member is $\geq 1/10$. As a result, ionitriding is uniformly executed on the surface of the metallic member without changing the surface roughness.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.07.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2947445

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2947445号

(45) 発行日 平成11年(1999) 9月13日

(24) 登録日 平成11年(1999) 7月2日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 2 3 C 8/38

C 2 3 C 8/38

請求項の数 2 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-285952

(22) 出願日 平成5年(1993)10月20日

(65) 公開番号 特開平7-118826

(43) 公開日 平成7年(1995)5月9日

審査請求日 平成9年(1997)7月18日

(73) 特許権者 000138912

株式会社ライムズ

東京都港区虎ノ門1丁目26番5号

(73) 特許権者 000183303

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋5丁目11番3号

(73) 特許権者 591055078

日本電子工業株式会社

東京都三鷹市下連雀3丁目27番12号

(73) 特許権者 000228604

日本コーティングセンター株式会社

神奈川県大和市下鶴間字丁1号3860

(74) 代理人 弁理士 押田 良久

審査官 木村 孔一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属部材のイオン窒化方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属部材を300～650℃の温度に保持し、アンモニアガスと水素ガスを用い、金属部材の表面に0.001～2.0 mA/cm²の電流密度のグロー放電を行いイオン窒化する金属部材のイオン窒化方法において、該金属部材の表面近傍のグロー放電の発光分光分析を行い、NHラジカル/窒素分子イオン(N₂⁺)の発光強度比が10/1以上となるプラズマ状態でイオン窒化することを特徴とする金属部材のイオン窒化方法。

【請求項2】 NHラジカルと窒素分子イオン

(N₂⁺)の発光強度は、それぞれ波長336nm、391.4nmであることを特徴とする請求項1記載の金属部材のイオン窒化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

2

【産業上の利用分野】 この発明は、金属部材の表面粗度をほとんど変化させることなく均一にイオン窒化する金属部材のイオン窒化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 金属部材のイオン窒化方法は、金属の表面をイオン窒化して表面にその金属の窒化物層を形成し、金属の表面の耐摩耗性及耐食性を向上させる方法であり、減圧窒化雰囲気中でのグロー放電を用いるのが一般的である。しかし、イオン窒化処理を行うと、処理が行われた金属部材の表面粗度が悪化し、必要に応じて窒化処理後当該金属部材の表面を再度研磨しなければならなかった。その場合、微細なスリットや孔、溝等を有する金属部材においては、研磨がほとんど不可能な部材もあった。

【0003】 そこで、本発明者らは、金属部材の表面粗

度を可及的に平滑に保持したままイオン窒化する方法を先に提案した(特願平5-27248号)。この方法は、金属部材を300~650℃の温度に保持して、アンモニアガスと水素ガスを用い、金属部材の表面に0.001~2.0 mA/cm²の電流密度のグロー放電を行いイオン窒化することを特徴とするものであるが、このイオン窒化法における処理においても特に金属部材の表面状態を非常に厳密に保持したまま、イオン窒化処理を行うためには、特に0.5 mA/cm²以下の電流密度の低いグロー放電においてイオン窒化することが望ましい。しかし、このような低い電流密度下では必ずしも窒化層形成速度が早くない場合があり、長時間例えば10時間以上の処理時間を必要とする場合があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】この発明は、上記のイオン窒化法において、0.5 mA/cm²以下の電流密度の低いグロー放電による窒化層形成速度の問題に鑑みて、低い電流密度下においても金属部材の表面粗度をほとんど変化させることなく短時間に窒化処理が可能なイオン窒化方法を提案しようとするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】この発明は、金属部材を300~650℃の温度に保持して、アンモニアガスと水素ガスを用い、金属部材の表面に0.001~2.0 mA/cm²の電流密度のグロー放電を行いイオン窒化する方法において、金属部材の表面粗度をほとんど変化させることなく短時間に窒化処理が可能な窒化処理がなされる最適なグロー放電状態をプラズマ発光分光分析法により見出し、効率的に早い窒化層形成速度を達成するイオン窒化する方法であり、その要旨は、金属部材の表面近傍のグロー放電の発光分光分析を行い、NHラジカル/窒素分子イオン(N₂⁺)の発光強度比が10/1以上となるプラズマ状態でイオン窒化することの特徴とし、またこのイオン窒化法におけるNHラジカルと窒素分子イオン(N₂⁺)の発光強度は、それぞれ波長336nm、391.4nmであることを特徴とするものである。

【0006】

【作用】この発明において、金属部材の反応温度を300~600℃に限定しているのは、以下に示す理由による。すなわち、金属部材を、窒素イオンと速やかに反応させ、経済性が成り立つ収率で反応する反応温度まで加熱するためには金属部材の温度を300~600℃に加熱する必要がある。その理由は、300℃未満ではイオン窒化反応が極めて遅く、650℃を超えるといったん形成された窒化物が分解し、イオン窒化が起こらないという問題が生ずるからである。例えば、S45C構造用鋼の場合では、550~600℃が適している。加熱手段としては、電気加熱、ガス加熱等があるが、電気加熱が使い易い。加熱源としては、イオン窒化処理を行う真

空チャンバー内に配置するか、その外側に配置して加熱すると、自動制御システムと組合わせてプログラムされた昇温や温度保持が容易にできる。

【0007】また、イオン窒化ガスとして、アンモニアガスと水素ガスを用いるのは、アンモニアガスはNとHに分解し、直ちにN₂とH₂になるためイオン窒化反応が十分に起こらないが、アンモニアガスはプラズマ化電流密度が低い範囲においてアンモニアラジカルとして安定であり、水素ガスは放電によるアンモニアガスのラジカル化を安定に行うための補助ガスとして作用するからである。NH₃/H₂体積比は1/100~2/1がよく、1/10~1/3が好適である。すなわち、NH₃/H₂体積比が2/1以上では、窒素分子イオン(N₂⁺)の発光強度が強くなりやすく、目的とするNHラジカル/窒素分子イオン(N₂⁺)の発光強度比が10/1以上となるプラズマ状態を達成することが不可能であり、またNH₃/H₂体積比が1/100未満ではイオン窒化反応が十分に起こらないためである。

【0008】この発明においては、金属部材の表面近傍のグロー放電の発光分光分析を行い、NHラジカル/窒素分子イオン(N₂⁺)の発光強度比が10/1以上となるプラズマ状態範囲内において金属部材の表面をイオン窒化することにより、表面状態をほとんど変化させることなく効率的に早い窒化層形成速度においてイオン窒化することが可能となる。その理由は、以下に示す通りである。

【0009】すなわち、NHラジカルはプラズマを用いた窒化反応において、その反応性の高さを示すプラズマ種であり、一方、窒素分子イオン(N₂⁺)あるいは窒素分子(N₂)は、イオン窒化される金属部材の表面を加熱、活性化し、さらにそのスパッタリング作用により表面粗度を上昇させる効果が強く、したがって、窒素分子イオン(N₂⁺)に対するNHラジカルの発光強度比が高い程、表面状態を変化させずにイオン窒化反応により効率的に窒化層を形成させることが可能となる。具体的には、NHラジカル/窒素分子イオン(N₂⁺)の発光強度比が10/1以上であるプラズマ状態範囲内において、目的とするイオン窒化反応が可能であるが、発光強度比が20/1以上ではより表面状態を保持したまま効率的にイオン窒化反応が可能となる。

【0010】また、この発明において、金属部材の表面にかかるプラズマ化電流を0.001~2.0 mA/cm²とするのは、この電流密度の範囲内においてのみグロー放電はアンモニアガスおよび水素ガスをプラズマ化することのみに使用でき、余剰熱を発生させることがないからである。なお、電流密度が0.001 mA/cm²未満では、プラズマ化を十分に起こすことができず、2.0 mA/cm²を超えると金属部材の表面で局所的な過熱状態が生じたり、スリット内や溝内部に有効なイオン窒化処理が行われない。

【0011】プラズマ化のためのグロー放電を発生する放電は、直流放電、高周波放電のいずれでもよい。イオン窒化を行う真空チャンバーは基本的にグロー放電用電極、プラズマ化ガス用配管とを備え、真空ポンプに接続された排気管を備えたものであれば特に限定されない。

【0012】また、この発明において、プラズマ発光分光分析法により最適なプラズマ状態を決定するのに用いるNHラジカルと窒素分子イオン(N_2^+)の発光強度比の測定のために着目するNHラジカルと窒素分子イオン(N_2^+)の各々の発光線は、用いるプラズマにおいて測定されたプラズマ発光スペクトルの中に多数存在するが、その中において、それぞれ最も強度の高いものを用いるのが効果的であることから、この発明ではNHラジカルは波長336nm、窒素分子イオン(N_2^+)は391.4nmとした。なお、窒素分子イオン

(N_2^+)の代りに測定される窒素分子(N_2)の発光線の中で最も強度の高い発光線の強度を測定に用いても差支えない。分光器は特に限定されない。

【0013】この発明において対象とする金属部材の材料としては、主としてS15CK等の肌焼鋼、S45C等の構造用鋼、SUP10等のばね鋼、SUJ2等の軸受鋼、SACM1等の窒化鋼、SKD61等の熱間加工用鋼、SKD11等の冷間加工用鋼、SKH51等の高速度鋼、SUS301等の耐熱鋼、SCr20等の機械部品鋼、SUS410等の耐熱耐酸鋼等、各種ある。

【0014】なお、この発明で対象とする金属部材の表面の粗度がイオン窒化処理により変化がほとんどないことが要求される物品としては、押出成形機用スクリュウ、攪拌機用スクリュウ、プラスチック部品成形用金型、自動車エンジンバルブ部品、アルミニウム押出用ダイス等である。

【0015】

【実施例】図1はこの発明を実施するためのイオン窒化装置を示す概略図で、1は真空チャンバー、2は加熱ヒーター、3は直流電極、4は金属部材、5は直流電源、6は排気管、7は真空ポンプ、8はバルブ、9はノズル、10は導入管、11はバルブ、12はマスフローコントローラー、13は窓、14はレンズ、15は光ファイバー、16は分光器である。

【0016】すなわち、真空チャンバー1には、外周壁に加熱ヒーター2が埋設され、内部に直流電源5に接続された直流電極3が配置され、下部に排気管6が圧力調整用バルブ8を介して真空ポンプ7に接続されている。 H_2 ガス、 NH_3 ガス、Arガス等の原料ガスはそれぞれマスフローコントローラー12、バルブ11、導入管10を介してノズル9から真空チャンバー1内に供給される。窓13は金属部材4の表面近傍のプラズマ発光を観測するために設けられたもので、石英ガラス製でその外側には同じく石英ガラス製のレンズ14が設置され、このレンズの焦点位置に石英ガラス製の光ファイバー1

5の端面が配置され、この光ファイバーの一方は分光器16の入光スリット部に接続されている。金属部材4は直流電極3の上面に設置される。

【0017】実施例1

上記図1に示すイオン窒化装置を用いてイオン窒化処理を行った結果を以下に示す。本実施例では、金属部材として表面を鏡面研磨したSKD61鋼の押出成形機用スクリュウ4aとSKH51鋼のパンチ4bを使用した。押出成形機用スクリュウ4aは、直径23mm、長さ50mmの棒状、パンチ4bは直径30mm、長さ200mmの棒状である。

【0018】まず、真空ポンプ7により真空チャンバー1内を 10^{-3} トルまで排気し、排気を続けながら水素ガスを1000ml/分で供給し、1トルに維持した。同時に加熱ヒーター2で直流電極3と金属部材4a、4bの表面が530℃に均一化されるまで1時間加熱した。

【0019】次に、直流電源5から400Vの電圧を金属部材に印加して水素ガスによる直流グロー放電プラズマを起こし、真空チャンバー1の内壁と金属部材の表面を30分間清浄化した。続いて、真空チャンバー1内に水素ガスを2000ml/分、アナモニアガス500ml/分導入し、印加電圧400Vで水素ガスとアナモニアガスの直流グロー放電プラズマを発生させた。この時、分光器16により、金属部材表面近傍のプラズマ発光分光分析にてNHラジカル(発光波長:336nm)と窒素分子イオン(N_2^+) (発光波長:391.4nm)の発光強度を速やかに測定しながら、印加電圧を増加させた。この印加電圧の増加により、NHラジカルと窒素分子イオン(N_2^+)の発光強度比が増加し、-550Vの時に20/1、-600Vの時に40/1となり、さらに印加電圧を増加させると発光強度比が急激に低下し、-650V以上の印加電圧では10/1以下の発光強度比となった。

【0020】上記の測定終了後速やかに、NHラジカルと窒素分子イオン(N_2^+)の発光強度比が20/1となるように印加電圧を-600Vに戻し、その状態でイオン窒化処理を実施した。その結果、金属部材4a、4bの表面温度はプラズマにより若干上昇して2~3℃だけ530℃よりも高くなった。この間、プラズマが発生している直流電極と金属部材の全表面を流れる電流は0.38Aであり、直流電極と金属部材の全表面積(7600cm²)でその値を割ると、金属部材の表面に流れる電流密度が計算され、その値は0.05mA/cm²と非常に低い値であることが明らかとなった。また、この処理条件ではその状態を一定に維持していた。さらに、金属部材4の表面でプラズマは均一に発生していた。また、それぞれの金属部材4間の狭い空間部では強いプラズマの発生は認められなかった。

【0021】そして、イオン窒化処理を1時間継続した

10

20

30

40

50

後、プラズマを停止し、ガスの供給と加熱を停止して室温まで冷却した後、各金属部材を取出し、平均表面粗度と最大表面粗度(RaとRmax)を表面粗さ計で測定(JIS B 0601-1982による)した結果を表1に示す。表1の結果より明らかなごとく、いずれの金属部材も処理前後の表面粗度の変化はほとんどなく、目視的にも表面粗度の変化は観察されなかった。

【0022】また、各金属部材を切断、研磨し、断面硬度分布測定を行った結果を図2、図3に示す。図2はSKD61鋼の押出成型機用スクリュウの断面硬度分布であり、約90 μ mの拡散層が形成されていることがわかる。図3はSKH51鋼のパンチの断面硬度分布であり、約85 μ mの拡散層が形成されていることがわかる。

【0023】実施例2

実施例1では、NHラジカルとN₂⁺イオンの発光強度比の測定によるイオン窒化処理条件の調査を速やかに実施した後、連続してイオン窒化処理を行ったが、図4に示すごとく、プラズマ発生印加電圧と、NHラジカルとN₂⁺イオンの発光強度比との関係を求め、その関係より求めた条件と同様の処理条件によりイオン窒化処理を実施することによっても、全く同様のイオン窒化処理状態を得ることが可能であった。

【0024】比較例1

実施例1と同じ装置により同じ金属部材を用い、同様の条件によりNHラジカルとN₂⁺イオンの発光強度比の測定を実施した。その際、印加電圧を-650V以上にすると、NHラジカルとN₂⁺イオンの発光強度比は3/1となり、-700Vでは2/1となった。この条件において1時間窒化処理を実施し、窒化処理後、金属部

*材の表面粗度と断面硬度分布測定を行なった。表面粗度の測定結果を表2に示す。表2の結果より明らかなごとく、両金属部材とも約5~10倍、表面粗度が増加し、目視的にも曇りが発生していることが確認され、表面粗度が増加していることが判明した。また、断面硬度分布の測定結果より、SKD61鋼の押出成型機用スクリュウは約100 μ mの拡散層が、また、SKH51鋼のパンチは約95 μ mの拡散層が形成されていることが明かとなった。これらのことより、比較例1では、実施例1に比べ表面粗度は大きく増加するにもかかわらず、実施例1とほぼ同程度の拡散層しか形成されないことが明らかとなった。

【0025】比較例2

実施例1と同じ装置により同じ金属部材を用い、同様の条件によりNHラジカルとN₂⁺イオンの発光強度比の測定を実施した。その際、印加電圧を-450Vにすると、プラズマの発光は非常に弱く、NHラジカルとN₂⁺イオンの発光強度は殆どノイズレベルであり、測定不可能であった。この条件において1時間窒化処理を実施し、窒化処理後、金属部材の断面硬度分布と表面粗度を測定した。その結果、金属部材の表面粗度は処理前と殆ど変化が見られなかったものの、断面硬度分布の測定結果より、約10から15 μ m程度の拡散層しか形成されていないことが明かとなった。また、同処理条件において、12時間処理を実施することにより、実施例1とほぼ同等の拡散層を形成することが可能であり、短時間でイオン窒化処理を行うことは不可能であることが明らかとなった。

【0026】

【表1】

	SKD61鋼の押出 成型機用スクリュウ		SKH51鋼のパンチ	
	Ra	Rmax	Ra	Rmax
処理前	0.02	0.168	0.02	0.172
処理後	0.02	0.214	0.02	0.227

(単位： μ m)

【0027】

【表2】

	SKD61鋼の押出 成形機用スクリュウ		SKH51鋼のパンチ	
	Ra	Rmax	Ra	Rmax
処理前	0.02	0.168	0.02	0.172
処理後	0.13	1.592	0.14	1.357

(単位: μm)

【0028】

【発明の効果】以上説明したごとく、この発明方法によれば、イオン衝撃がおだやかで金属部材の表面をスパッタリングすることなく、表面粗度がイオン窒化処理前とほとんど変化が生じないイオン窒化処理を短時間で行うことができるという優れた効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明を実施するためのイオン窒化装置の全体構成を示す概略図である。

【図2】この発明の実施例1におけるSKD61鋼の押出成形機用スクリュウのイオン窒化処理後の断面硬度分布測定結果を示す図である。

【図3】同上実施例1におけるSKH51鋼のパンチのイオン窒化処理後の断面硬度分布測定結果を示す図である。

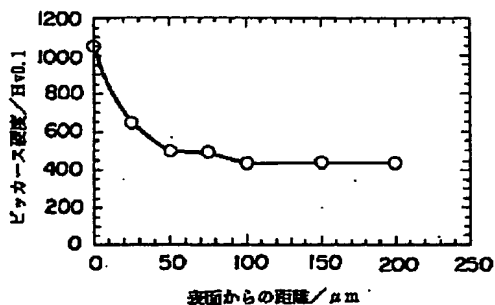
【図4】この発明の実施例2におけるプラズマ発生印加電圧と、NHラジカルと N_2^+ イオンの発光強度比との関係を示す図である。

*【符号の説明】

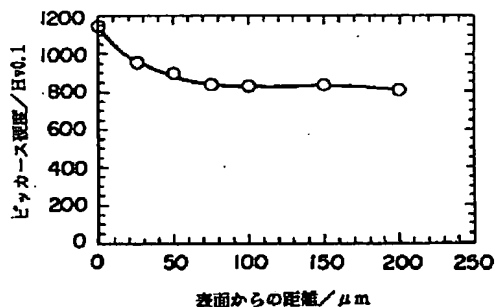
- 1 真空チャンバー
- 2 加熱ヒーター
- 3 直流電極
- 4 金属部材
- 5 直流電源
- 6 排気管
- 7 真空ポンプ
- 8 バルブ
- 9 ノズル
- 10 導入管
- 11 バルブ
- 12 マスフローコントローラー
- 13 窓
- 14 レンズ
- 15 光ファイバー
- 16 分光器

* 30

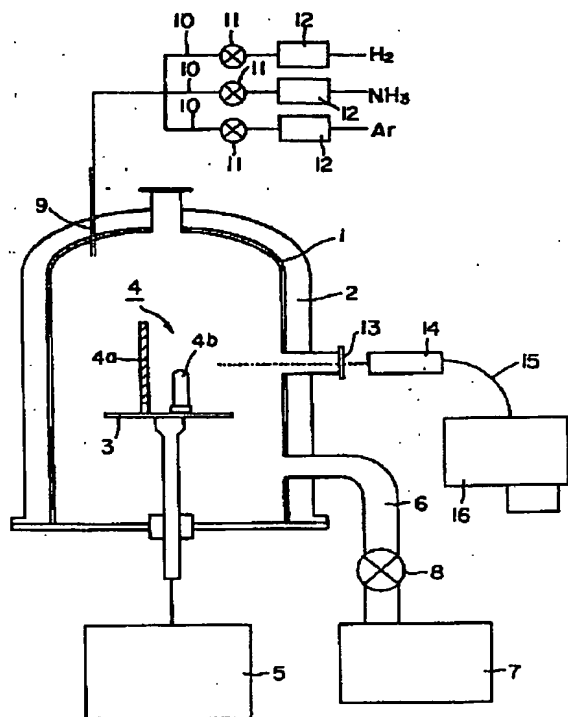
【図2】



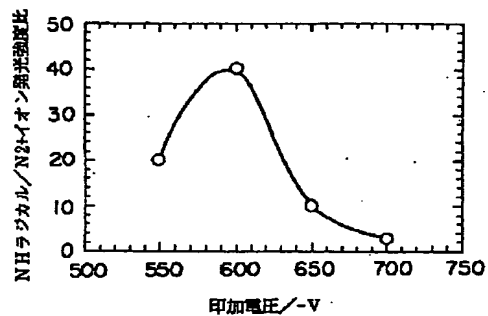
【図3】



【図1】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 石井 芳朗
千葉県市川市中国分3-18-5 住友金
属鉱山株式会社 中央研究所内
(72)発明者 柳沼 良和
東京都府中市住吉町3-4-6 日本電
子工業株式会社 府中工場内

(56)参考文献 特開 平6-220606 (J P, A)
第88回講演大会 講演要旨集 社団法人
表面技術協会 (平成5年9月30日) 第
113~114頁

(58)調査した分野(Int.Cl.⁶, D B名)
C23C 8/36 - 8/38